

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-342932

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl. B01D 63/00
B01D 63/02

(21)Application number : 11-157606 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1999 (72)Inventor : WATARI KENJI
INOUE NORIKO

(54) POTTING METHOD FOR SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable potting with high productivity by injecting a first potting resin in a container when at least one end of the separation membrane charged in the container is fixed by a resin and subsequently injecting a second potting resin therein to form a potting part to solidify the same.

SOLUTION: As a potting resin constituting a separation membrane module used in the concn. of a liquid or the like, a thermosetting resin is mainly used and becomes a high hardness resin after curing in many cases. In the potting of a hollow-fiber yarn membrane by this thermosetting adhesive resin, a first potting resin is injected in a container and a second potting resin is next injected therein to form a potting part which is, in turn, solidified. If the second potting resin 2 is injected below the first potting resin, the surface of the separation membrane is coated with the first potting resin and subsequently potted by the second potting resin becoming a main component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-342932

(P2000-342932A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl'
B 01 D 63/00
63/02

識別記号
500

P I
B 01 D 63/00
63/02

テ-テ-1*(参考)
500 4D006

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-157606
(22)出願日 平成11年6月4日(1999.6.4)

(71)出願人 000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号
(72)発明者 亘 勝治
愛知県名古屋市東区砂田橋町1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者 井上 恵子
愛知県名古屋市東区砂田橋町1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分離膜のボッティング方法

(57)【要約】

【課題】 分離膜をシールを使用に供した際
に、高い生産性でボッティングを行うこと。

【解決手段】 容器内に封緘された分離膜の少なくとも一端側を樹脂固定するに際し、容器内に、第1ボッティング樹脂を注入した後、第2ボッティング樹脂を注入してボッティング部を形成し、その後固化させることを特徴とする分離膜のボッティング方法。

(2)

特開2000-342932

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器内に嵌められた分離膜の少なくとも一端側を樹脂固定するに際し、容器内に、第1ポッティング樹脂を注入した後、第2ポッティング樹脂を注入してポッティング部を形成し、その後固化させることを特徴とする分離膜のポッティング方法。

【請求項2】 第1ポッティング樹脂の下方より第2ポッティング樹脂を注入することを特徴とする請求項1記載のポッティング方法。

【請求項3】 第1ポッティング樹脂に、硬化後の硬度が、第2ポッティング樹脂の硬化後の硬度よりも低い樹脂を用いることを特徴とする請求項1又は2記載のポッティング方法。

【請求項4】 第1ポッティング樹脂に、第2ポッティング樹脂よりも硬化速度の早い樹脂を用いることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載のポッティング方法。

【請求項5】 第2ポッティング樹脂に、耐熱性の高い樹脂を用いることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載のポッティング方法。

【請求項6】 第1ポッティング樹脂としてウレタン系接着剤、第2ポッティング樹脂としてエポキシ系接着剤を用いることを特徴とする請求項1～5記載のポッティング方法。

【請求項7】 分離膜が中空糸膜であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項記載のポッティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体や気体の透過や分離、濃縮などに利用する分離膜モジュールを製造する際の分離膜のポッティング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、分離膜モジュールは、液体や気体の透過あるいは分離等に広く用いられているが、その用途の広まりとともに、耐熱性、耐薬品性、機械的強度の向上等が求められている。この様な分離膜モジュールには、その目的に応じた分離特性を有する分離膜が配設されており、例えば平膜、中空糸膜等が用いられている。

【0003】分離膜モジュールは、基本的に分離膜、モジュールケース、ポッティング樹脂から構成されており、分離膜モジュールを耐熱性あるいは耐薬品性の高いものとするには、これら構成部材にそれぞれ耐熱性、耐薬品性

【0005】しかしながら、分離膜として例えば柔軟性の高い中空糸膜を用いる場合、中空糸膜と硬化後のポッティング樹脂の界面では、材料の硬度に段差が生じることになる。そして、中空糸膜モジュールを用いて透過処理を行う際、中空糸膜の外部あるいは内部より物理的な応力が加わると、中空糸膜とポッティング樹脂の界面に応力が集中し、中空糸膜の損傷を引き起こし、分離性能を大きく損なうこととなる。

【0006】特に最近では、中空糸膜モジュールを透過処理に用いる際、透過水中でエアーバーリングを行い、中空糸膜を振動させることによって目詰まり物質を剥離させたり、中空糸膜内部へ間欠的に高圧の水を通水して中空糸膜の外表面側を洗浄する操作が行われる。このような操作を行うと、連続的あるいは断続的に中空糸膜とポッティング材の境界部に機械的応力が加わるため、中空糸膜が破損し、リークを引き起こすこととなる。

【0007】中空糸膜の損傷によるリークの発生を防止する方法として、特開平5-269354号公報に、中空糸膜の付け根に応力緩和層として柔軟な材質の保護層を設ける中空糸膜モジュールの製造法が提案されている。しかしながら、この方法においては、硬化を含むポッティングの操作を2回に分けて行う必要があり、工程も煩雑なものとなり生産性が劣るという不都合がある。また、円筒型の中空糸膜モジュールを製造する際、容器の内径が20mm以下であるような小型モジュールや、逆に容器の内径が100mm以上の大型中空糸膜モジュールでは、ポッティング部で2層構造を形成することができないといった不都合がある。

【0008】また、熱硬化性接着剤による中空糸膜のポッティングにおいては、注入された液状の接着剤が、集束した中空糸膜束の間を毛細管現象により、中空糸膜の長手方向に沿うように流れていき、中空糸膜とポッティング材の境界近傍では、ポッティング樹脂が中空糸膜に追い上がった状態で硬化する。このような追い上がり樹脂は、上述した物性の段差における応力集中をさらに高め、中空糸膜損傷の原因となり易い。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、分離膜モジュールを使用に供した際に、高い生産性でポッティングを行うことができ、更には分離膜の損傷が起こりにくい分離膜モジュールを、形状にあわせて製造することができる分離膜のポッティング方法を提供することを目

特開2000-342932

(3)

4

2ポッティング樹脂で分離膜をポッティングすることができる。好ましくは、第1ポッティング樹脂に、硬化後の硬度が、第2ポッティング樹脂の硬化後の硬度よりも低い樹脂を用いると、分離膜表面が硬度の低い第1ポッティング樹脂で被覆されて硬化されるので、分離膜モジュールを使用に供した際、ポッティング部と分離膜との界面における分離膜の破損が起こりにくい。また、第1ポッティング樹脂に、第2ポッティング樹脂よりも硬化速度の早い樹脂を用いると、ポッティング樹脂の分離膜へのはい上がりが抑制される。第2ポッティング樹脂に、耐熱性の高い樹脂を用いると、耐熱性に優れるモジュールを得ることができる。また、第1ポッティング樹脂としてウレタン系接着剤、第2ポッティング樹脂としてエポキシ系接着剤を用いると、耐熱性、耐薬品性が高く、リークの発生も少ない分離膜モジュールを得ることができる。この様なポッティング法は、特に分離膜が中空糸膜である時に好適に用いられる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明の分離膜のポッティング方法を詳細に説明する。本発明の分離膜のポッティング方法においては、容器内に分離膜を装填した後、まず第1ポッティング樹脂を容器内に所定量注入する。第1ポッティング樹脂の注入完了後、容器内に第2ポッティング樹脂を所定量注入し、その後ポッティング樹脂を硬化させる。第2ポッティング樹脂は、実質的にポッティング樹脂の主成分となるものであり、得られる分離膜モジュールの用途により、例えば高温下で膜モジュールを使用する際は耐熱性の高い樹脂を、インク、薬品等薬剤の分離処理に用いる場合には耐薬品性の高い樹脂を使用する。なお、第2ポッティング樹脂中には予め、耐熱性や耐薬品性を有する樹脂を混入しておいてもよい。

【0011】この時、第2ポッティング樹脂は、第1ポッティング樹脂の下方より注入することが好ましい。そして、第1ポッティング樹脂には、後述する第2ポッティング樹脂に較べ、硬化後の硬度が低硬度となる樹脂を用いるのが好ましい。第1ポッティング樹脂を注入後、その下方から第2ポッティング樹脂を注入するので、分離膜にまず第1ポッティング樹脂が充満する。そして第2ポッティング樹脂の注入とともに、第1ポッティング樹脂により分離膜の表面が被覆されながら、ポッティング樹脂の液面が上昇する。分離膜は、ポッティング樹脂の主成分となる第2ポッティング樹脂に較べて、硬化後の

とが好ましい。第1ポッティング樹脂として前述した樹脂を用いると、分離膜とポッティング樹脂の境界部において、第2ポッティング樹脂の、毛細管現象による分離膜上方への這い上がりを抑制することができ、平坦な境界部が形成される。ポッティング部と分離膜の境界部が平坦な程、応力が繰り返し集中することを避けることができ、モジュール使用中の分離膜の損傷を抑えることができる。これは、分離膜として中空糸を用いたときに特に頭著となる。この方法は、耐熱性や耐薬品性は備わっているものの、樹脂の硬化時間が遅かたり、硬化中粘度の低い状態が長く樹脂を第2ポッティング樹脂として用いる際に有利である。

【0013】また、第2ポッティング樹脂には、耐熱性が高い樹脂を用いることが好ましい。具体的には、硬化物のガラス転移温度(T_g)が50°C~400°Cの範囲内のものがよい。この様な樹脂を用いることで、耐熱性の高いモジュールとすることができる。また、第2ポッティング樹脂には、耐薬品性の高い樹脂を用いることが好ましい。具体的には、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、メタノール、酢酸エチル、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン等に、表面積が500~2000cm²の樹脂サンプルを溶液に室温で1ヶ月間浸漬したときの重量変化が-10%~+10%の範囲に入れるような樹脂硬化物というのが好ましい。この様な樹脂を用いることで耐薬品性の高いモジュールとすることができる。

【0014】第1ポッティング樹脂の添加量は、ポッティング樹脂全体(第1ポッティング樹脂量と第2ポッティング樹脂量の和)の3~30%とするのが好ましい。第1ポッティング樹脂の添加量が3%未満となると、分離膜とポッティング樹脂の界面の物性改善が小さくなる傾向にあり、30%を越えると、第2ポッティング樹脂の有する耐熱性や耐薬品性を低下させる傾向にある。

【0015】本発明のポッティング法に用いる第1、第2ポッティング樹脂としては、例えば、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等を用いることができる。これら樹脂の内、同種の樹脂で硬化後の硬度が異なる2種類の樹脂を用いてもよいし、異なる種類の樹脂で硬化後の硬度が異なるものを用いてもよい。好ましくは、第1ポッティング樹脂としては、ウレタン系接着剤を、第2ポッティング樹脂として、耐熱性及び耐薬品性に優れたエポキシ樹脂を用いると、耐熱、耐薬品性

(4)

特開2000-342932

5

方法、シリンジなどによって押し込む方法等が挙げられる。本発明の分離膜のポッティング方法は、平膜、中空糸膜等種々の形態の分離膜に適用することができるが、中空糸膜において前述した効果が顕著となる。

【0017】分離膜として中空糸膜を用いた場合のポッティング方法を更に詳細に説明する。まず最初に、第1ポッティング樹脂を、円筒状の容器内に装填された中空糸膜の下端部より注入する。第1ポッティング樹脂の注入完了後、直ちに第2ポッティング樹脂を、第1ポッティング樹脂の下方より注入する。第2ポッティング樹脂は、先に注入されている第一ポッティング樹脂とその界面で一部混ざり合しながらポッティング部に流れ込み、ポッティング樹脂の液面が上方に移動する。第2ポッティング樹脂注入完了後は、ポッティング部は見かけ上单一の層の樹脂で構成されることになる。

【0018】第1ポッティング樹脂は、その下方から注入してくる第2ポッティング樹脂によって、一部混ざり合う現象が起きているものの、上方へ上昇する樹脂の界面は第1ポッティング樹脂で構成されており、第2ポッティング樹脂の流入により、第1ポッティング樹脂が中空糸膜の長手方向に押し上げられるように移動していく。この時中空糸膜は、まず第1ポッティング樹脂と接触し、中空糸膜表面には第1ポッティング樹脂がコーティングされることになる。第2ポッティング樹脂が注入完了したとき、ポッティング樹脂として第1と第2の樹脂が混在した形で存在するが、中空糸膜表面には第1ポッティング樹脂がコーティングされた形となる。そしてポッティング部を硬化させた際、中空糸膜は柔軟な第1ポッティング樹脂で被覆されて固定されるので、中空糸膜損傷を抑えることができる。

【0019】本発明のポッティング方法に好適に用いられる中空糸膜は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルベンゼン-1)等のポリオレフィン、ポリスルホン、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド製等種々のものを用いることができる。

【0020】中空糸膜は、多孔質膜であっても非多孔質膜であってもよく、用途によって自由に選択できる。中空糸膜の内、均質層の両側を多孔質層で挟み込んだ三層構造の中空糸膜は、ポッティング樹脂が中空糸膜との境界部において外層部のみに樹脂が含浸することがしばしば起こり、中空糸膜の膜厚中心部付近において、含浸した

リデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン等の親水性ポリマーから成り、均質層がポリジメチルシリコサン、シリコンとポリカーボネートのコポリマー等のシリコンゴム系ポリマー、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系ポリマー、パーカルオロアルキル系ポリマー等のフッ素含有ポリマー、エチセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリフェニレンオキサイド、ポリ(4-ビニルビリジン)、ウレタン系ポリマー等のポリマーから成るものが挙げられる。

【0022】本発明のポッティング法に用いる容器は、耐熱性や耐溶剤性を有する材質のものを用いることが好ましい。金属製であってもよいが、加工性や価格の面から樹脂製であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール樹脂は耐熱性が高く、容器の素材として好ましく用いられる。また、溶剤漉過やバーベーバレーション等の用途においては、ポリオレフィン系の材料が好ましい。

【0023】また、容器は、ポッティング剤とモジュールケースとの接着性を向上させるため、その内表面が表面処理されたものを用いることが好ましい。例えばポリプロピレン製モジュールケースであれば、その内表面にプラズマ放電処理、コロナ放電処理、火炎処理、オゾン処理、クロム復酸処理、 $\text{N}_2\text{-ヘキサン}$ 処理、プライマー処理、粗面化処理等を単独あるいは組み合わせて施することで、ポッティング材との接着性が向上する。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1) 分離膜として、ポリプロピレンを溶融中空糸紡して得た平均孔径0.2 μm の多孔質中空糸膜(外径380 μm 、内径270 μm)を用いた。長さ80cmの多孔質中空糸膜350本をU字状にし、その端部を嵌めて、円筒形の変性ポリフェニレンオキサイド樹脂製容器内に挿入して、中空糸膜底端部に後述する第1ポッティング樹脂を注入した後、その下方から第2ポッティング樹脂を注入した。

【0025】第1ポッティング樹脂としては、エピコート8428(袖化シェル(株)製ヒスフェノール型エポキシ樹脂)47重量部、カーボライトNC-513(Cardolite社製、可撓性付与剤)36重量部、PAC

(5)

特開2000-342932

8

孔質層、セグメント化ポリウレタンを均質層とし、中空糸をして得た均質層の両面が多孔質層で挟まれた三層膜構造を有する複合中空糸膜（外径280μm、内径200μm）を用いた。長さ約28cmの複合中空糸膜20500本を束ね、それぞれ両端部を備えて筒状の変性ポリフュニレンオキサイド樹脂製モジュールケース内に挿入して配し、中空糸膜東西端部の開口端を熱融着により封止めした後、中空糸膜東西端部にポッティング剤を注入してポッティングを行った。

【0026】第2ポッティング樹脂としては、エピクロントSR-243（大日本インキ（株）製；ウレタン変性エポキシ樹脂）を40重量部、エピコート828を40重量部、PACMを20重量部を混合した混合樹脂を用いた。この混合樹脂の硬化挙動は、樹脂量100gの場合、室温で配合初期粘度が1200mPa·s、硬化開始後90分で10000mPa·sに達しゲル化した。また、混合物の硬化後の物性は、曲げ強度が93.1MPa、曲げ弾性率が2185MPa、硬度（ASTM SHORE D）が80、ガラス転移温度87°Cであった。

【0027】なお、第1及び第2ポッティング樹脂の容器下端からの注入はシリングを用いて行い、注入量は、第1ポッティング樹脂が15g、第2ポッティング樹脂が70gとした。容器内に第2ポッティング樹脂注入後、4時間室温で放置後、80°Cで8時間のキュアを行ってポッティング樹脂の硬化を行った。その後ポッティング部に固定された多孔質中空糸膜のポッティング部分の端面を容器ごと切断して、多孔質中空糸膜の端部を開口させた。

【0028】このようにして得られた中空糸膜モジュールをエタノールで溶らした後、水で置換することにより親水化処理し、60°Cの水を瞬間差圧100kPaで通過通水した。この通過通水運動の中で、50分間に一度10分間のエアーバーピングを行い、モジュールの表面洗浄を行った。この時のエアーポンは30L/minで行った。このような運動で、8ヶ月間中空糸膜の損傷によるリークの発生はなく、運動を維持することができた。

【0029】（比較例1）実施例1と同様の多孔質中空糸膜を用い、ポッティング材以外は実施例1と同様の中空糸膜モジュールを作製した。本比較例において、ポッティング材は、実施例1における第2ポッティング樹脂であるエピクロントSR-243を40重量部、エピコート828を40重量部、PACMを20重量部を配合したものだけを用いた。ポッティング部に用いた樹脂量は80gで、実施例1と同様に中空糸膜最端部よりシリングを用いて容器内に注入し、キュア処理、端部の切断を行い、多孔質中空糸膜の端部を開口部させた。

【0030】このようにして得られた中空糸膜モジュールをエタノールで溶らした後、水で置換することにより親水化処理し、60°Cの水を瞬間差圧100kPaで通過通

【0031】第1ポッティング樹脂として、コロネット4403（日本ポリウレタン（株）製；ウレタン系接着剤主剤）62重量部、ニッボラン4276（日本ポリウレタン（株）製；ウレタン系接着剤硬化剤）38重量部を配合したもの用いた。この配合樹脂の硬化挙動は、樹脂量100gの場合、室温で配合初期粘度が1200mPa·s、配合後100分で10000mPa·sに達しゲル化した。また、硬化物の物性で、曲げ試験においては、硬化物（板状サンプル）が柔らかすぎるため測定不能であり、硬度（ASTM SHORE A）92、ガラス転移温度10°Cであった。

【0032】第2ポッティング樹脂として、エピクロントSR-243を50重量部、エピコート828を30重量部、PACMを20重量部を配合したもの用いた。この樹脂の硬化に関する硬化挙動は、樹脂量100gの場合、室温で配合初期粘度が1050mPa·s、配合後150分で10000mPa·sに達しゲル化した。また、硬化物の物性で、曲げ強度が63.7MPa、曲げ弾性率が1764MPa、硬度（ASTM SHORE D）が78、ガラス転移温度が79°Cであった。

【0033】第1ポッティング樹脂を15g、第2ポッティング樹脂を50g用い、図1に示す注入方法を利用して、第1ポッティング樹脂、続いて第2ポッティング樹脂を注入し、中空糸膜をポッティングした。ポッティング剤の注入はそれぞれ40°Cの窒圧気下で、44Gの遠心力作用下で3時間かけて行い、80°Cで15時間のキュアを行った。その後ポッティング材により接着固定された中空糸膜のポッティング部分を切断して、中空糸膜の端部を開口部を形成した。

【0034】このようにして得られた中空糸膜モジュールの中空糸膜の内側に60°Cの水を250kPaで通し、中空糸膜の外側を1.33kPaに減圧して水の脱気処理を行った。この脱気処理については定期的に停止する運

(5)

特開2000-342932

9

用い、ポッティング材以外は実施例2と同様の中空糸膜モジュールを作製した。この中空糸膜モジュールのポッティング材は、実施例2における第2ポッティング樹脂であるエピクロンTSR-243が50重疊部、エピコート828が30重疊部、PACMが20重疊部を配合したものだけを用いた。ポッティング部に注入する樹脂量は6.5gで、実施例2と同様の条件で遠心力作用下で注入し、同様のキュアー処理、並びに端部の切断を行い、中空糸膜の端部に開口部を形成した。

【0037】このようにして得られた中空糸膜モジュールの中空糸膜の内側に60°Cの水を250kPaで通し、中空糸膜の外側を1.33kPaに減圧して水の脱気処理を行った。この脱気処理については定期的に停止する運転を行い、1時間に一度、中空糸膜の外側の減圧状態を大気圧に開放し、中空糸膜の内側の通水も止めるような設定を行った。中空糸膜の外側が大気圧に開放されたら直ちに通水と減圧を開始して、脱気処理を開始した。こ*

10

*のような運転で水の脱気処理を行ったが、2ヶ月後中空糸の損傷によるリークが確認された。リーク箇所は、中空糸膜とポッティング材の境界部において、ポッティング材が中空糸膜にはい上がっている界面で発生しており、そのようなリーク箇所が2ヶ所確認された。

【0038】

【発明の効果】本発明の中空糸膜モジュールは、容器内に装填された分離膜の少なくとも一端側を樹脂固定するに際し、容器内に、第1ポッティング樹脂を注入した後、第2ポッティング樹脂を注入してポッティング部を形成し、その後固化させて、ポッティング樹脂を別々させる硬化させる必要が無く、生産性に優れる。また、第2ポッティング樹脂を第1ポッティング樹脂の下方から注入すると、ポッティング材の耐熱性や耐薬品性を維持したまま、中空糸膜とポッティング材境界部の物性改善を達成できる。

フロントページの焼き

F ターム(参考) 4D006 GA02 GA32 HA02 HA03 HA18
 HA19 JA13C JA25C JB05
 JB06 KA43 KE01Q KE06Q
 KE08Q KE16P KE28Q MA01
 MA06 MA22 MA33 MC17 MC22
 MC22X MC23X MC24 MC29
 MC30 MC40 MC44 MC46 MC47
 MC49 MC53X MC54 MC62
 MC63 MC65 MC86 NA21 NA58
 PB02

THIS PAGE BLANK (USPTO)